

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Japanese Laid-Open Patent Publication No. 50-21012

Date of Publication of Application: March 6, 1975

Title of Application: A Method of Manufacturing A Thermal Shock Resistant Honeycomb Structural Body

Date of Application: June 23, 1973

Application Number: 48-71191

Applicant: Nihon Glass Kabushiki Kaisha

Inventor: Masayuki KANENO

Translation of Claims

1. A method of manufacturing a thermal shock resistant honeycomb structural body, wherein the honeycomb structural body of integral construction is manufactured to have Si_3N_4 as a major component and to have more than $1\text{m}^2/\text{g}$ of specific surface area, comprising steps of:

forming a plastic viscous composition by adding clay mineral of less than 10% by weight which substantially includes SiO_2 more than 50% by weight to metallic silicone powder having particle size of less than $100\ \mu$, or by adding organic plasticizer to monovalent metallic silicone powder having particle size of less than $100\ \mu$;

extruding the composition into honeycomb shape;

drying the extruded honeycomb structural body; and

sintering the dried structural body in nitrogen gas or in reducing atmosphere of nitrogen and hydrogen.



特許願

請

昭和四十年六月二日

特許庁長官三宅幸夫殿

1. 発明の名称

タイキツシヨウウカム
耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法

コウノウカム セイイン/ウカム

2. 発明者

トコナメ・シカバイケ・オツノイマツ
愛知県常滑市清池字乙八幡77番地の1カネノササニ
金 賢 正

(はか一名)

3. 特許出願人

愛知県名古屋市瑞穂区鏡田町2番56号

(400) 日本碍子株式会社

代表者 福田克美



4. 代理人

居所 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
郵便番号 100

電気ビルディング7階 電話 (581) 2241番 (代表)

(5925) 氏名 井理士 杉村 晓秀
(はか1名)

明細書

1. 発明の名称 耐熱衝撃性ハニカム構造体の
製造法

2. 特許請求の範囲

粒度100μ以下の金属珪素粉末に、SiO₂を実質的に50重量%以上含む粘土試料を10重量%以下添加するか、あるいは粒度100μ以下の金属珪素粉末に、有機質可塑剤を加えて、可塑性のある粘潤性組成物とし、この組成物をハニカム状に押出成形し、この成形物を乾燥後焼成または還元と水素を含む還元性雰囲気中で焼成することにより、Si₃N₄を主成分とし、1g/cm²以上の比表面積を有する一体構造のハニカム構造体を製造することを特徴とする耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性、耐熱衝撃性に優れたセラミックハニカム構造体の製造法に関するもので、特に従来法では作り難かつた、Si₃N₄を主成分とする複雑な形状を有する肉の薄いハニカム構造体

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-21012

⑫公開日 昭50.(1975) 3. 6

⑬特願昭 48-71191

⑭出願日 昭48(1973) 6. 23

審査請求 有 (全4頁)

府内整理番号

⑮日本分類

7059 41	20(3)C231
7161 41	20(3)A12
7059 41	20(3)C239
6941 32	51 D51

を容易にしかも安価に製造する方法に関するものである。

従来内燃機関等の排気ガス淨化装置に使用されるセラミック質のハニカム構造体としては焼結可塑性無機質粒子で、可塑性を有するセラミック導板を作り、これを被付けして別のセラミック導板とともにハニカム状に組み立てて焼成するか、あるいはパイプを押し出して結束し、焼結して一体構造としたものや、有機質組体で、ハニカム原型を作りセラミック質の泥漿を埴布含浸し、焼成したものなど、いろいろの製法によるハニカム構造体が用いられているが、これらのハニカム構造体の材質としては、リチア系磁器、コーナーライト、ムライト、培養石英のような酸化物系のセラミック材料が使われていた。

しかし、これら従来の酸化物によるセラミックハニカム構造体は、いずれも燃点が低いため例えば内燃機関の失火により排気ガスの温度が1500℃程度まで上昇した場合には溶解してしまい全く淨化能力を失うのみならず、排気の透風抵抗も大

きくなり、エンジンに大きな負担がかかるなど多くの欠点を有し、さらに、これらの材質よりもハニカム構造体に白金触媒等を堆積させるためには、比表面積を大きくするため、必ずしもハニカム構造体表面にアーチルミナのコーティングをしなければならず、従つて、設備的にも工芸的にも、価格的にも欠点が多くさらにアーチルミナのコーティングを行つて触媒を堆積させても、1,000 ℃以上の温度になるとアーチルミナ粒子成長したりアーチルミナに転移して、比表面積が数十分の一以下に低下するため実用性がなくなるなどの理由により、極めて使用条件が厳しく、従つて耐熱衝撃性とともに、耐熱性に優れ、かつ、アーチルミナのコーティングの不要を触媒堆積用ハニカム構造体が強く実現されていた。

本発明の耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法は、従来のハニカム構造体の欠点を解決し、耐熱性、耐熱衝撃性がともに優れ、かつ触媒堆積に先立つて、アーチルミナのコーティングが不要なハニカム構造体を製造する方法であり、粒度100μ以

下の金属珪藻粉末にSiO₂を実質的に50重量%以上含む粘土質物を10重量%以下添加するか、あるいは粒度100μ以下の金属珪藻粉末単味に有機質可塑剤を加えて可塑性のある粘稠性組成物とし、その組成物をハニカム状に押出成形し、その成形物を乾燥後、窒素または空気と水蒸気を含む還元性雰囲気中で焼成して1mg/以上的比表面積を有するSi₃N₄を主成分とする一体構造のハニカム構造体を製造する耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法である。

さらに、詳しく本発明の耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法について述べれば、粒度100μ以下の粒子から成る金属珪藻粉末単味あるいは粒度100μ以下の金属珪藻に、SiO₂を実質的に50重量%以上含む、好ましくは粒度10μ以下の粒子から成る粘土質物例えは、ペントナイト、カオリソ、ポールタレー等を0.1重量%以下混合した混合物中にさらに有機質可塑剤の水溶液、(例えは酢酸ビニールまたはポリエチレンオキサイド)を加え、混合液を用いて押し出し成形可能な可塑

性のある粘稠性組成物に充分混練し、この調整された原料調合物を押出物の貫通孔の断面形状が円、三角形、四角形およびその他の多角形等となる金型を用いて複雑な形状をした肉の薄いハニカム構造体に押出成形し、ついで乾燥して水分を除去した後、電気炉に入れ、酸化雰囲気にて有機質可塑剤を焼成除去した後、窒素または空気と水蒸気の混合ガスを含む還元性雰囲気中で、1400~1450℃まで加熱焼成し、還元処理を行うことによつて、1mg/以上的比表面積を有するSi₃N₄を主成分とする一体構造のハニカム構造体を製造する方法である。

すなわち、本発明の製造法によれば、従来全く存在しなかつた、Si₃N₄を主成分とする一体構造のハニカム構造体を製造することができるものであり、さらに、焼成物の焼成収縮はほとんどないで、寸法精度の良いハニカム構造体が得られるうえに、従来の酸化物系のものに比べて、密度の大きい1mg/以上的大きな比表面積が得られるので触媒堆積に先立つてアーチルミナコーティン

グを施す必要は、全くないハニカム構造体が得られるものである。また粘土質物中の主成分であるSiO₂は、還元処理工程中に金属珪藻粉末と反応して、Si₂ON₂を生成することが知られている(特公昭49-15291号公報)。こうして得られるSi₂ON₂の耐熱性、耐熱衝撃性はSi₃N₄とほとんど同じ位、優れており、本発明により得られるセラミックハニカム構造体の主要な成分であるSi₃N₄の特徴を損なうものではない。

次に、本発明の既定理由を述べれば、金属珪藻粉末の粒度が100μを越えると、肉の薄いハニカム構造体の押出成形が困難となるほか、製品の比表面積が1mg/以上とならないからであり、また金属珪藻粉末と混合する粘土質物の化学成分として、SiO₂が実質的に50重量%未満の場合には、SiO₂以外の成分、例えはAl₂O₃などが、ハニカム構造体の耐熱性、耐熱衝撃性に悪影響を及ぼすからである。なおSiO₂を実質的に50重量%以上含むというのは粘土質物の成分の中で仮焼により容易に揮散する水分などのいわゆる強熱減

量 (Ignition Loss) といわれるものを除いた残りの実質的成分の中で、 SiO_2 を 50 質量% 以上含むという意味である。また粘土試物を 10 質量% を越えて加えた場合には、 SiO_2 以外の成分が必然的に増加するので、ハニカム構造体の耐熱衝撃性に悪影響を及ぼす。

次に本発明の実施例を説明する。

第1段に記載する組成の本発明による原料調合物に、有機質可塑剤として、酢酸ビニールを5重量%、水を30重量%加えた後、混合機を用いて可塑性のある粘弹性組成物とし、金型を用いて、貫通孔の断面口徑が1.7mm、肉厚が0.8mmの断面形状が四角形から成る外径30mmのハニカム構造体を押し出し成型した。ついで、この成形体を乾燥して水分を除去した後、電気炉に入れ、最初、酸化性雰囲気にて有機質可塑剤を焼成除去した後、粗塗90重量%、水素10重量%の混合雰囲気で1400℃、8時間加熱焼成して酸化処理を行い、本発明による耐熱衝撃性ハニカム構造体を得た。

なお比較のために、第1表に示すような従来の

卷之二

ヨーグエライト組成、スポンジユメン組成、ムライト組成のハニカム構造体を押し出し成形によつて製作し、焼成は空氣中で 1400℃、5 時間行つたものを用意した。第 1 図に示した各種ハニカム構造体について、比表面積、X 線回析による結晶の同定、耐熱性、耐熱衝撃性及び耐圧強度を比較測定した。結果は第 1 図に示す通りである。

(注1) 粉末X線回折により同定された結晶を記す。()内は微量の存在が推察されたものである。

(注2) 所定の温度に保持された電気炉中に入れ、
5分間保持した後、取り出して肉眼で観察する。

ハニカム構造体が存続しないで格子の形状がそのまま保持されていた場合を○、溶離してその格子の形状が保持されていない場合をXとした。

(注8) プロパンバーナーにより室温から1100℃まで、1分間で急熱し、そのまま1100℃で10分間保持した後、1分間で室温まで急冷する。このスボーリング・テストを10回くり返した後、クラックの発生状況を観察した。評価をA, B,

A : クラックなし、B : ヘアー・クラック1~8本、C : ヘアー・クラック8本以上、D : 大きなクラック1本以上。

見：ハニカムが破壊して原形を保持せず。!

(注4) 軸方向に耐圧強度をオートグラフにより測定した。

(注5) 迅速表面積測定装置により、酸素ガスを吸着させて、比表面積を測定した。

以上述べた通り、本発明の耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法によれば、従来全く存在しなかつた、 Si_3N_4 を主成分とする一体構造で、かつ上記以上の大さな表面積を有するハニカム構造体が製造でき、例えば内燃機関の排気ガス浄化触媒を担持する担体として使用する場合は、従来必要としていた担体表面のアーチルミナコーティングが不要であり、かつ、アーチルミナがないので、1700℃程度まで充分に使用できるものであり、従来の酸化物系のハニカム構造体に比べて、格段に耐熱性、耐熱衝撃性に優れたハニカム構造体が得られ、産業上、極めて有用である。

5.添附書類の目録

(1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 展開図 1通
 (4) 契約書 1通

6.前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

(2) 代理人

居所 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
 郵便番号 100
 横山ビルディング7階 電話(581)2241番(代表)

(7205) 氏名 弁理士 杉村興作

手続補正書

昭和年特許第21161号

特許庁最高審議会英席殿

1.事件の表示

昭和年特許第21161号

2.発明の名称

耐熱衝撃性ハニカム構造体の製造法

3.補正をする者

事件との因縁 特許出願人

(406) 日本碍子株式会社

4.代理人 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
 横山ビルディング7階
 電話(581)2241番(代表)

(5925) 弁理士 杉村曉秀
 外名

代理人弁理士 杉村曉秀
 外名

5.

6.補正の対象 明細書中発明の詳細を説明の欄

7.補正の内容 (別紙の通り)